

11.09.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 22 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP00/6181

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第266017号

EJU

出 願 人

Applicant (s):

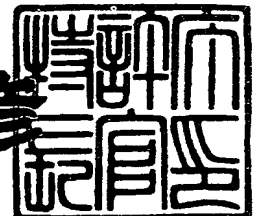
ソニー株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3047440

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 9900425601  
 【提出日】 平成11年 9月20日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 H01M 10/40  
 【発明者】

---

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
 内

【氏名】 藤田 茂

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極および正極と共に電解質を備えた二次電池であって、  
前記負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むと共に、  
開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において前記負極に前記軽金属が析出している

ことを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 前記軽金属としてリチウムを用いることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】 開回路電圧が 0 V 以上 4. 2 V 以下の範囲内の一部において前記負極にリチウムが析出していることを特徴とする請求項 2 記載の二次電池。

【請求項 4】 前記軽金属は、前記負極材料に析出することを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 5】 開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において前記負極に析出する前記軽金属の最大析出容量は、前記負極材料の充電容量能力の 0. 0 5 倍以上 3. 0 倍以下であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】 前記負極材料の放電容量能力は、1 5 0 m A h / g 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 7】 前記負極は、前記負極材料を含有する負極合剤層を有すると共に、この負極合剤層の厚さは 1 0  $\mu$  m 以上 3 0 0  $\mu$  m 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 8】 前記負極は、前記負極材料を負極活物質において 5 0 重量% 以上含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 9】 前記負極は、前記負極材料として炭素材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 0】 前記正極は、前記軽金属を含有する酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 11】 前記正極は、炭酸金属塩を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 12】 前記炭酸金属塩は、炭酸リチウムであることを特徴とする請求項 11 記載の二次電池。

【請求項 13】 前記電解質は、炭酸エチレンを含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 14】 前記電解質は、更に、炭酸プロピレンを含むことを特徴とする請求項 13 記載の二次電池。

【請求項 15】 前記電解質は、鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 16】 前記電解質は、 $\text{LiPF}_6$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 17】 前記電解質は、マトリクス高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

# 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、負極および正極と共に電解質を備えた二次電池に係り、特に、負極に軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含む二次電池に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

近年、電子技術の進歩により、カメラ一体型 VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに代表される多数のポータブル電子機器が開発されており、それらの小型化および軽量化が図られている。それに伴って、それらに使用するポータブル電源としての電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】

従来より、二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、負極に炭素質材料などのリチウム (Li) を吸蔵および離脱することが可能な材料を用い

たりチウムイオン二次電池あるいは負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池などが広く知られている。中でも、非水系の電解液を用いた二次電池、特に、リチウムイオン二次電池は、従来の水溶液系の電解液を用いた鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度を得ることができることから大きく期待されており、その市場も著しく成長している。また、リチウム二次電池は、~~リチウムイオン二次電池を大きく上回る高いエネルギー密度が期待されており、~~活発にその研究がなされている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、リチウム二次電池は、大きな容量が得られる反面、充放電を繰り返すと充放電容量が低下してしまい充放電サイクル特性に劣るという問題があった。特に、この問題は、大電流により短時間で急速充電を行う際により顕著に現れ、リチウム二次電池では急速充電を行うことが難しかった。また、リチウム二次電池では充放電の繰り返しによりリチウムが消費されるので、予め過剰な量のリチウムを含んでいる必要があり、実際の充放電容量はそれほど大きくすることができないという問題もあった。

【 0 0 0 5 】

これらの問題を解決するために、負極材料としてチリウムアルミニウム合金などのリチウム合金を用いたり、電解液に種々の添加剤を加えたり、あるいは金属リチウムの表面を炭素材料で薄く被覆するなどの様々な改善方法が提案されているが、これらの方法はいずれも十分ではなく、リチウム二次電池の実用化は未だ困難な状況にある。

【 0 0 0 6 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高いエネルギー密度を得ることができ、かつ充放電サイクル特性を向上させることができる二次電池を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明による二次電池は、負極および正極と共に電解質を備えたものであって

、負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むと共に、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極に軽金属が析出しているものである。

【 0 0 0 8 】

本発明による二次電池では、軽金属イオンが電解質を介して正極から負極へ移動することにより充電し、軽金属イオンが電解質を介して負極から正極へ移動することにより放電する。ここでは、充電の過程において、開回路電圧が過充電電圧よりも低い時点で負極に軽金属が析出する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【 0 0 1 0 】

(一実施の形態)

図 1 は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。ちなみに、図 1 に示した二次電池はいわゆるコイン型といわれるものである。この二次電池は、外装缶 1 1 内にスペーサ 1 2 を介して収容された円板状の負極 1 3 と、外装カップ 1 4 内に収容された円板状の正極 1 5 とを、セパレータ 1 6 を間に挟んで積層したものである。外装缶 1 1 および外装カップ 1 4 の内部は液状の電解質である電解液 1 7 により満たされており、外装缶 1 1 および外装カップ 1 4 の周縁部は絶縁ガスケット 1 8 を介してかしめられることにより密閉されている。

【 0 0 1 1 】

外装缶 1 1 および外装カップ 1 4 は、例えば、表面をニッケル (Ni) によりめっきした鉄 (Fe) によりそれぞれ構成されている。スペーサ 1 2 は、電池の厚さを調節するためのであり、例えば銅 (Cu) により構成されている。

【 0 0 1 2 】

負極 1 3 は、例えば、負極合剤層 1 3 a と、この負極合剤層 1 3 a の外装缶 1 1 側に設けられた負極集電体層 1 3 b とを有している。負極合剤層 1 3 a は、例えば、負極活物質として、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可

能な負極材料を含んで構成されている。なお、この軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料というのは、場合によっては軽金属イオンを吸蔵および離脱することが可能な負極材料と表現されることもある。このような負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物あるいは高分子材料が挙げられ、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられている。中でも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。

## 【0013】

炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属化合物としては  $\text{SnSiO}_3$  あるいは  $\text{SnO}_2$  などの酸化物などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

## 【0014】

なお、本実施の形態において、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料には、リチウムが析出・溶出することにより負極活物質として機能するリチウム金属およびリチウムアルミニウム合金などのリチウム合金を含まない。但し、この二次電池では、負極合剤層 13a に負極活物質としてリチウム金属あるいはリチウム合金を含んでいてもよく、また、図示しないが、負極合剤層 13a とは別に、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる金属層を負極 13 に有していてもよい。

## 【0015】

負極合剤層 13a は、また、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤を含んで構成されていてもよい。負極集電体層 13b は、例えば、銅 (Cu) 箔などの金属箔により構成されている。

## 【0016】

また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極 13 にリチウムが析出し始めるようにな

っている。すなわち、この二次電池では、開回路電圧が過充電電圧よりも低い時に負極 13 にリチウムが析出している。ここにおいて過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）の 6 ページに記載され定義される「完全充電」

された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また、換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が 4.2 V の時に完全充電となり、開回路電圧が 0 V 以上 4.2 V 以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウムが析出している。

#### 【0017】

これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっていく。これは、負極 13 にリチウムを析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムを析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

#### 【0018】

第 1 に、従来のリチウム二次電池ではリチウムを均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウムを均一に析出させることができることである。第 2 に、従来のリチウム二次電池ではリチウムの析出・溶出に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウムが析出するので体積変化が少ないことである。第 3 に、従来のリチウム二次電池ではリチウムの析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大き



いわりにはリチウムの析出・溶解量が小さいことである。第 4 に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウムがより不均一に析出してしまうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

---

【0019】

これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極 13 に析出するリチウムの最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の 0.05 倍以上 3.0 倍以下であることが好ましい。リチウムの析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150 mAh/g 以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウムの析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について 0 V まで定電流・定電圧で通電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流で 10 時間以上かけて 2.5 V まで通電した時の電気量から求められる。

【0020】

更に、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含む負極合剤層 13a の正極 15 との対向方向における厚さは、10  $\mu$ m 以上 300  $\mu$ m 以下であることが好ましい。負極合剤層 13a が厚過ぎると厚さ方向において負極材料に析出するリチウムの量が不均一となり、サイクル特性が劣化してしまうと共に、薄過ぎると相対的にリチウムの析出量が多くなるので、従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまうからである。加えて、例えば、負極 13 が負極活物質としてリチウム金属あるいはリチウム合金などのリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料以外の材料を含む場合には、負極活物質におけるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の割合は 50 重量% 以上であることが好ましい。リチウムを吸蔵・離

脱可能な負極材料の割合が少ないと、従来のリチウム二次電池の問題を十分に改善できないからである。

#### 【0021】

正極 15 は、例えば、正極合剤層 15 a と、この正極合剤層 15 a の外装カップ 14 側に設けられた正極集電体層 15 b とを有している。正極合剤層 15 a は、例えば、正極活物質と、グラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。正極活物質としては、リチウムを含有するリチウム酸化物もしくはリチウム硫化物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、正極活物質として  $\text{Li}_x \text{MO}_2$  を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、M は 1 種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) およびマンガン (Mn) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。また、x は、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$  の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_{1-y} \text{O}_2$  あるいは  $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$  (但し、これらの式中  $x \neq 1$ 、 $0 < y < 1$  である) などが挙げられる。

#### 【0022】

なお、このようなリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において  $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

#### 【0023】

正極合剤層 15 a は、また、例えば、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ ) などの炭酸金属塩を含有していてもよい。このように炭酸金属塩を含むようにすれば、サイクル特性を更に向上させることができ好ましい。これは、正極 15 において炭酸金属塩が一部分解し、負極 13 に安定な被膜を形成するためであると考えられる。正極集電体層 15 b は、例えばアルミニウム (Al) 箔などの金属箔により構成されている。

## 【0024】

セパレータ16は、正極15と負極13とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ16は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布、または多孔質セラミックなどの多孔質材料により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

## 【0025】

電解液17は、非水溶媒に電解質塩としてリチウム塩を溶解させたものである。非水溶媒としては、例えば、炭酸プロピレンあるいは炭酸エチレンなどの環状炭酸エステル、炭酸ジエチルあるいは炭酸ジメチルなどの鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルあるいは酪酸メチルなどのカルボン酸エステル、または $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランあるいはジメトキシエタンなどのエーテル類が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。中でも、炭酸エチレンを含むようにすれば、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。その場合、炭酸エチレンと共に炭酸プロピレンを含むようにすれば、サイクル特性をより向上させることができるのでより好ましい。また、鎖状炭酸エステルを含むようにすれば、同様にサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

## 【0026】

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。中でも、 $\text{LiPF}_6$ は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。なお、リチウム塩の非水溶媒における濃度は特に限定されないが、 $0.1\text{mol/dm}^3$ 以上 $5.0\text{mol/dm}^3$ 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.5\text{mol/dm}^3$ 以上 $3.0\text{mol/dm}^3$ 以下の範囲内である。

## 【 0 0 2 7 】

このような構成を有する二次電池は次のように作用する。

## 【 0 0 2 8 】

この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層 1 5 a に含まれる正極活物質からリチウムがイオンとなって離脱し、電解液 1 7 を介してセパレータ 1 6 を通過して、まず、負極合剤層 1 3 a に含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウムが析出し始める。具体的には、電極材料にもよるが、開回路電圧として 0 V 以上 4 . 2 V 以下の範囲内のいずれかの時点で、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウムが析出し始める。そののち、開回路電圧として例えば 4 . 2 V となる時点、すなわち充電を終了するまで、負極 1 3 にはリチウムが析出し続ける。

## 【 0 0 2 9 】

次いで、放電を行うと、まず、負極 1 3 に析出したリチウムがイオンとなって溶出し、電解液 1 7 を介してセパレータ 1 6 を通過して、正極合剤層 1 5 a に含まれる正極活物質に吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層 1 3 a 中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムがイオンとなって離脱し、正極活物質に吸蔵される。

## 【 0 0 3 0 】

すなわち、この二次電池では、充電初期においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムを吸蔵し、開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中からリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウムを析出させるので、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性が得られる。すなわち、高いエネルギー密度が得られると共に、サイクル特性および急速充電特性が改善される。

## 【 0 0 3 1 】

このように本実施の形態に係る二次電池によれば、負極 1 3 にリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含むと共に、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態に

において負極 13 にリチウムが析出するように構成したので、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができる。

【0032】

また、負極合剤層 13 a に含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱を利用するようにすると共に、この負極材料の表面にリチウムを析出させるようにしたので、より高い効果を得ることができる。

【0033】

更に、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極に析出するリチウムの最大析出容量を、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の 0.05 倍以上とするようにすれば、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、3.0 倍以下とするようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができる。

【0034】

加えて、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力を 150 mAh/g 以上とすれば、また、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の負極活物質における割合を 50 重量%以上とすれば、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができる。

【0035】

更にまた、負極合剤層 13 a の厚さを 10  $\mu$ m 以上とするようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができると共に、300  $\mu$ m 以下とするようにすれば、厚さ方向におけるリチウムの析出量を均一とすることができ、サイクル特性を向上させることができる。

【0036】

加えてまた、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を含むようにすれば、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に小さいので、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができる。

## 【0037】

更にまた、正極合剤層 15 a に正極活物質としてリチウムを含有する酸化物を含むようにすれば、より高いエネルギー密度を得ることができる。

## 【0038】

加えてまた、正極合剤層 15 a に炭酸金属塩を含むようにすれば、また、電解質 17 に非水溶媒として炭酸エチレンまたは鎖状炭酸エステルを含むようにすれば、また、電解質 17 に電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を含むようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより向上させることができる。

## 【0039】

(変形例)

なお、上記実施の形態では、液状の電解質である電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、固体状の電解質またはゲル状の電解質を用いるようにしてもよく、このように構成すれば上記実施の形態と同等あるいはそれ以上の効果を得ることができる。このような電解質としては、例えば、マトリクス高分子化合物に電解質塩が溶解されたものや、またはマトリクス高分子化合物に電解液（すなわち非水溶媒および電解質塩）が分散あるいは保持されたものなどがある。

## 【0040】

このうちマトリクス高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはその架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物、またはポリビニリデンフルオロライドあるいはポリビニリデンフルオロライド- $\alpha$ -ヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素系高分子化合物が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、非水溶媒および電解質塩については、上記実施の形態と同様のものが用いられる。なお、電解質における電解質塩の濃度は特に限定されないが、例えばゲル状の電解質であれば、非水溶媒に対して  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  以上  $5.0 \text{ mol/dm}^3$  以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  以上  $2.0 \text{ mol/dm}^3$  以下の範囲内である。

【0041】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0042】

(実施例1, 実施例2)

実施例1として、図1に示した二次電池と同様のコイン型二次電池を下記のよう  
にして作製した。なお、ここでは図1を参照し、図1に示した符号と同一の符  
 号を用いて説明する。

【0043】

まず、石油ピッチを不活性ガス気流中において1000℃で焼成し、リチウム  
 を吸蔵・離脱可能な負極材料としてガラス状炭素に近い性質を有する難黒鉛化炭  
 素材料を得た。得られた難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ  
 、(002)面の格子面間隔は3.76Åであった。また、JIS7212に定  
 められた「ブタノール方による真密度」に従い真密度(真比重)を求めたところ  
 、1.58g/cm<sup>3</sup>であった。

【0044】

次いで、得られた難黒鉛化炭素材料を粉碎して平均粒径が1μmの粉末状とし  
 たのち、この粉末状の難黒鉛化炭素材料90重量部と、結着剤であるポリフッ化  
 ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調整した。続いて、この負極合剤  
 を溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、  
 厚さ10μmの銅箔よりなる負極集電体層13bの片面に均一に塗布し、乾燥さ  
 せ、ロールプレス機で圧縮成型して厚さ80μmの負極合剤層13aを形成した  
 。そののち、これを打ち抜いて円板状の負極13を作製した。

【0045】

また、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)と炭酸コバルト(CoCO<sub>3</sub>)とを、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:CoCO<sub>3</sub>=0.5:1(モル比)の割合で混合し、空気中におい  
 て900℃で5時間の焼成することにより、正極活物質としてのリチウム・コバ  
 ルト複合酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合  
 酸化物91重量部と、導電剤であるグラファイト6重量部と、結着剤であるポリ

フッ化ビニリデン 3 重量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔よりなる正極集電体層 15b の片面に均一に塗布し、乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層 15a を形成した。そののち、これを打ち抜いて円板状の正極 15 を作製した。

## 【0046】

負極 13 および正極 15 をそれぞれ作製したのち、外装缶 11 の内側に、銅製のスペーサ 12、負極 13、厚さ  $50\ \mu\text{m}$  の微孔性ポリピロピレンフィルムよりなるセパレータ 16、正極 15 および外装カップ 14 をこの順に積層し、外装缶 11 の内部に電解液 17 を注入した。その際、電解液 17 としては、炭酸プロピレン (PC) 50 容量%と、炭酸ジメチル (DMC) 50 容量%とを混合した非水溶媒に、リチウム塩である  $\text{LiPF}_6$  を  $1\ \text{mol/dm}^3$  溶解させたものを用いた。そののち、絶縁ガasket 18 を介して外装缶 11 の周縁部をかしめることにより、直径  $20\ \text{mm}$ 、高さ  $1.6\ \text{mm}$  の二次電池を得た。

## 【0047】

なお、この二次電池では開回路電圧が  $4.2\ \text{V}$  を超えると過充電となり、開回路電圧が  $4.2\ \text{V}$  となるまで充電する際に、充電容量が負極 13 に含まれる難黒鉛化炭素材料の充電容量能力を上回って負極 13 にリチウムが析出するように、負極 13 と正極 15 とのバランスを設定した。具体的には、ここで用いた難黒鉛化炭素材料の充放電容量能力を測定したところ、充電容量能力は  $500\ \text{mAh/g}$ 、放電容量能力は  $400\ \text{mAh/g}$  であったので、 $4.2\ \text{V}$  まで充電する際に難黒鉛化炭素材料に吸蔵されるリチウムの量は難黒鉛化炭素材料  $1\ \text{g}$  当たり  $500\ \text{mAh}$  となり、これに対してここでは負極 13 に析出するリチウムの析出容量が難黒鉛化炭素材料  $1\ \text{g}$  当たり  $250\ \text{mAh}$  となるように設定した。すなわち、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極 13 に析出するリチウムの最大析出容量が難黒鉛化炭素材料の充電容量能力の  $0.5$  倍となるように設定した。

## 【0048】

なお、難黒鉛化炭素材料の充電容量能力および放電容量能力は、次のようにし



てそれぞれ求めた。まず、この二次電池で用いた負極 13 とリチウム金属とを対極したコインセルを作製し、0.2 C の電流で 0 V に達するまで定電流充電を行い、更に電流が絞れるまで十分な時間定電圧充電を行ったのち、0.01 C の定電流で 2.5 V に達するまで放電を行った。次いで、この時の充電容量と放電容量とをそれぞれ求め、それを充電容量能力および放電容量能力とした。なお、ここでは、難黒鉛化炭素材料 1 g 当たりの容量をそれぞれ求めた。

## 【0049】

得られた二次電池について、次のように一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行い、サイクル特性および急速充電特性をそれぞれ調べた。その際、一般の充放電試験では、1 サイクルの充放電を、1 mA の定電流で閉回路電圧（電池電圧）が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4.2 V の定電圧で充電時間の総計が 10 時間に達するまで定電圧充電を行い、1 mA の定電流で開回路電圧が 3.0 V に達するまで定電流放電を行うようにした。また、急速充放電試験では、1 サイクルの充放電を、5 mA の定電流で閉回路電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4.2 V の定電圧で充電時間の総計が 3 時間に達するまで定電圧充電を行い、5 mA の定電流で開回路電圧が 3.0 V に達するまで定電流放電を行うようにした。

## 【0050】

一般充放電試験においても急速充放電試験においても、この充放電を 100 サイクル目まで行い、1 サイクル目の放電容量と 100 サイクル目の放電容量とから 1 サイクル目に対する 100 サイクル目の容量維持率をそれぞれ求めた。なお、これらの充放電は 23℃ の室温でそれぞれ行った。表 1 にそれらの結果をそれぞれ示す。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

	リチウムの 析出容量  炭素材料の 充電容量能力	一 般 充 放 電 試 験			急 速 充 放 電 試 験		
		放 電 容 量 (mAh)		容量 維持率 (%)	放 電 容 量 (mAh)		容量 維持率 (%)
		1 # 4 7 目	100 # 4 7 目		1 # 4 7 目	100 # 4 7 目	
実施例 1	0.5	7.81	6.87	88	6.92	5.33	77
実施例 2	—	7.95	4.93	62	6.62	0.93	14
比較例 1	—	7.90	4.74	60	6.68	0.80	12

【 0 0 5 2 】

また、この二次電池について 0.1 C (0.78 mA) の定電流で充電を行い、開回路電圧として 3.7 V に達したところで電池を解体したところ、負極 13 にリチウムの析出は認められなかった。同様にして、開回路電圧として 4.1 V に達したところで電池を解体したところ、負極 13 にリチウムの析出が認められた。すなわち、この二次電池では開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中で負極 13 にリチウムが析出することが確認された。

【 0 0 5 3 】

実施例 2 として、負極合剤層 13 a の正極 15 側に負極活物質となる図示しないリチウム金属層を貼り付けたことを除き、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。その際、負極活物質におけるリチウム金属と難黒鉛化炭素材料との割合は、リチウム金属が 60 重量%、難黒鉛化炭素材料が 40 重量%となるようにした。この二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 1 にそれらの結果もそれぞれ示す。

【 0 0 5 4 】

なお、本実施例に対する比較例 1 として、負極をリチウム金属により構成したことを除き、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。この二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 1 にそれらの結果もそれぞれ示す。

## 【 0 0 5 5 】

表 1 から分かるように、実施例 1 および実施例 2 によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、1 サイクル目の放電容量については比較例 1 とほぼ同等の値がそれぞれ得られ、容量維持率については比較例 1 よりも高い値がそれぞれ得られた。また、実施例 2 は比較例 1 に比べて僅かに容量維持率が改善されたに過ぎないのに対し、実施例 1 は比較例 1 に比べて大幅に容量維持率が改善され、高い容量維持率が得られた。なお、実施例 2 は、負極合剤層 1 3 a の正極 1 5 側にリチウム金属層を貼り付けたので、充放電において難黒鉛化炭素材料があまり関与せず、比較例 1 と同様に、リチウム金属層の表面においてリチウムの析出・溶出が繰り返され、そのため容量維持率が十分に改善されなかったものと考えられる。

## 【 0 0 5 6 】

すなわち、負極 1 3 にリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含めるようにし、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極 1 3 にリチウムが析出するようにすれば、高い充放電容量を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を改善できることが分かった。また、特に、実施例 1 のように、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料におけるリチウムの吸蔵・離脱を利用すると共に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムを析出させるようにすれば、サイクル特性および急速充電特性をより大きく改善できることが分かった。

## 【 0 0 5 7 】

(実施例 3 ～ 実施例 8)

実施例 3 ～ 実施例 8 として、開回路電圧として 4. 2 V となるまで充電する際に負極 1 3 に析出するリチウムの析出容量と難黒鉛化炭素材料の充電容量能力との関係を表 2 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池をそれぞれ作製した。その際、難黒鉛化炭素材料には実施例 1 と同様のものを用い、リチウムの析出容量をそれぞれ変化させることにより、リチウムの析出容量と難黒鉛化炭素材料の充電容量能力との関係が表 2 に示したようになるように負極 1 3 と正極 1 5 とのバランスを調整した。これらの二次電池について

も、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 2 にそれらの結果を実施例 1 の結果と共にそれぞれ示す。

【0058】

【表 2】

	リチウムの 析出容量  炭素材料の 充電容量能力	一般充放電試験			急速充放電試験		
		放電容量 (mAh)		容量 維持率 (%)	放電容量 (mAh)		容量 維持率 (%)
		1 サイクル目	100 サイクル目		1 サイクル目	100 サイクル目	
実施例 1	0.5	7.81	6.87	88	6.92	5.33	77
実施例 3	0.1	6.40	5.82	91	5.58	4.52	81
実施例 4	0.05	6.16	5.67	92	5.40	4.43	82
実施例 5	1.0	9.45	7.84	83	7.87	5.51	70
実施例 6	2.0	11.50	8.40	73	8.28	4.72	57
実施例 7	3.0	13.11	7.87	60	7.95	3.26	41
実施例 8	4.0	15.14	6.36	42	7.57	0.98	13
比較例 1	—	7.90	4.74	60	6.68	0.80	12
比較例 2	0	5.98	5.50	92	5.18	4.30	83

【0059】

本実施例に対する比較例 2 として、開回路電圧として 4.2 V まで充電する際に、負極にリチウムが析出しないように正極と負極とのバランスを設定したことを除き、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。この二次電池について 0.1 C (0.59 mA) の定電流で充電を行い、開回路電圧として 4.1 V に達したところで電池を解体したところ、負極 13 にリチウムの析出は認められなかった。同様にして、開回路電圧として 4.2 V に達したところで電池を解体しても、負極 13 にリチウムの析出は認められなかった。すなわち、この二次電池では開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中で負極 13 にリチウムが析出しないことが確認された。この二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 2 にそれらの結果を比較例 1 の結果も合わせてそれぞれ示す。

## 【0060】

表2から分かるように、実施例1および実施例3～実施例6によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、比較例1よりも高い容量維持率がそれぞれ得られた。また、実施例7によれば、急速充放電試験の容量維持率については比較例1よりも高い値が得られ、一般充放電試験の容量維持率については比較例1と同等であった。更に、実施例1および実施例3～実施例8によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、比較例2よりも1サイクル目の放電容量について高い値がそれぞれ得られた。

## 【0061】

更にまた、実施例1および実施例3～実施例8においては、リチウムの析出容量が大きくなるほど一般充放電試験における1サイクル目の放電容量は大きくなる傾向が見られ、逆に、容量維持率は低下する傾向が見られた。急速充放電試験においては、リチウムの析出容量が大きくなるほど容量維持率の低下がより顕著に見られ、1サイクル目の放電容量はリチウムの析出容量が難黒鉛化炭素材料の充電容量能力の2倍程度までは大きくなるが、それよりも大きくなると逆に小さくなる傾向が見られた。これはあまりリチウムの析出容量が大きくなると充放電効率が悪くなることを示しており、リチウム金属を負極に用いた比較例1の放電容量がそれほど大きくないことと対応している。

## 【0062】

すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力に対するリチウム析出容量の比を0.05以上とすれば、放電容量を十分に大きくすることができ、3.0以下とすれば、サイクル特性および急速充放電特性を向上させることができ、従来のリチウム二次電池における問題を改善できることが分かった。

## 【0063】

(実施例9～実施例14)

実施例9～実施例14として、難黒鉛化炭素材料の放電容量能力を表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池をそれぞれ作製した。その際、1サイクル目の放電容量が実施例3とほぼ同等となるように、負極13と正極15とのバランスをそれぞれ調整した。また、難黒鉛化炭素材

料の放電容量能力は実施例 1 と同様にしてそれぞれ求めた。これらの二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 3 にそれらの結果をそれぞれ示す。なお、表 3 には、実施例 3，比較例 1 および比較例 2 の結果も合わせてそれぞれ示す。ちなみに、実施例 3 における難黒鉛化炭素材料の放電容量能力は、実施例 1 と同様に  $400 \text{ mAh/g}$  である。

【0064】

【表 3】

	負極 放電容量 能力 (mAh/g)	一般充放電試験			急速充放電試験		
		放電容量 (mAh)		容量 維持率 (%)	放電容量 (mAh)		容量 維持率 (%)
		1 サイクル目	100 サイクル目		1 サイクル目	100 サイクル目	
実施例 3	400	6.40	5.82	91	5.58	4.52	81
実施例 9	512	6.45	5.93	92	5.68	4.71	83
実施例 10	306	6.41	5.70	89	5.52	4.36	79
実施例 11	202	6.36	5.53	87	5.47	3.99	73
実施例 12	148	6.30	5.17	82	5.43	3.42	63
実施例 13	96	6.26	4.51	72	5.39	1.99	37
実施例 14	58	6.21	3.85	62	5.33	0.96	18
比較例 1	—	7.90	4.74	60	6.68	0.80	12
比較例 2	400	5.98	5.50	92	5.18	4.30	83

【0065】

表 3 から分かるように、実施例 3 および実施例 9～実施例 14 によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、比較例 1 よりも高い容量維持率がそれぞれ得られ、比較例 2 よりも 1 サイクル目の放電容量について高い値がそれぞれ得られた。また、実施例 3 および実施例 9～実施例 14 においては、一般充放電試験および急速充放電試験共に、難黒鉛化炭素材料の放電容量能力が高いほど容量維持率が高くなる傾向が見られた。これは、難黒鉛化炭素材料の吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウムの析出容量を相対的に小さくできるためである。

と考えられる。

【 0 0 6 6 】

すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力を 1 5 0 m A h / g 以上とすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。

---

【 0 0 6 7 】

( 実施例 1 5 ~ 実施例 2 1 )

実施例 1 5 ~ 実施例 2 1 として、負極合剤層 1 3 a の正極 1 5 との対向方向における厚さを表 4 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池をそれぞれ作製した。その際、難黒鉛化炭素材料の充電容量能力に対するリチウムの析出容量の比が実施例 3 とほぼ同等（すなわち、0. 1）となるように、負極 1 3 と正極 1 5 とのバランスをそれぞれ調整した。これらの二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 4 にそれらの結果を実施例 3 の結果と共にそれぞれ示す。なお、実施例 3 における負極合剤層 1 3 a の厚さは、実施例 1 と同様に 8 0  $\mu$  m である。

【0068】

【表4】

	負極合剤層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	一般充放電試験	急速充放電試験
		容量維持率 (%)	容量維持率 (%)
実施例3	80	91	81
実施例15	100	92	81
実施例16	200	90	76
実施例17	300	88	68
実施例18	400	79	38
実施例19	50	91	82
実施例20	20	91	81
実施例21	10	91	81

【0069】

表4から分かるように、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、負極合剤層13aの厚さが厚くなるほど、容量維持率が低くなる傾向が見られた。これは、負極合剤層13aがあまり厚いと厚さ方向においてリチウムが不均一に析出するためであると考えられる。すなわち、負極合剤層13aの厚さを300 $\mu\text{m}$ 以下とすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。但し、負極合剤層13aの厚さがあまり薄すぎると相対的にリチウムの析出容量が大きくなってしまいうので、負極合剤層13aの厚さは10 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましいと考えられる。

【0070】

(実施例22)

実施例22として、正極合剤を、リチウム・コバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )90重量部と、黒鉛6重量部と、ポリフッ化ビニリデン3重量部と、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )1重量部とを混合して調整したことを除き、実施例1と同様にして二次電池を作製した。この二次電池についても、実施例1と同様にし



て一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 5 にそれらの結果を実施例 1 の結果と共にそれぞれ示す。

【 0 0 7 1 】

【表 5】

	一般充放電試験	急速充放電試験
	容量維持率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	88	77
実施例 22	89	81

【 0 0 7 2 】

表 5 から分かるように、実施例 2 2 によれば、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、実施例 1 よりも高い容量維持率が得られた。これは、正極 1 5 において炭酸リチウムが一部分解し、負極 1 3 に安定な被膜を形成するためであると考えられる。すなわち、正極 1 5 に炭酸リチウムを含めるようにすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、炭酸リチウム以外の炭酸金属塩を用いるようにしても、同様の結果を得ることができる。

【 0 0 7 3 】

(実施例 2 3 ～実施例 2 7)

実施例 2 3 ～実施例 2 7 として、電解液 1 7 の非水溶媒または電解質塩を表 6 に示したように変化させたことを除き、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、表 6 の非水溶媒の欄において、P C は炭酸プロピレンを、D M C は炭酸ジメチルを、E C は炭酸エチレンをそれぞれ表し、括弧の中の数字はそれらの混合比（容量％）を表している。これらの二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 6 にそれらの結果を実施例 1 の結果と共にそれぞれ示す。

【 0 0 7 4 】

【表 6】

	非 水 溶 媒	電解 質 塩	一般充放電試験	急速充放電試験
			容量維持率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	PC : DMC (50 : 50)	LiPF <sub>6</sub>	88	77
実施例 23	EC : DMC (50 : 50)	LiPF <sub>6</sub>	89	81
実施例 24	PC : EC : DMC (25 : 25 : 50)	LiPF <sub>6</sub>	89	82
実施例 25	PC	LiPF <sub>6</sub>	85	68
実施例 26	PC : EC (50 : 50)	LiPF <sub>6</sub>	87	73
実施例 27	PC : DMC (50 : 50)	LiBF <sub>4</sub>	80	55

【 0 0 7 5 】

表 6 から分かるように、一般充放電試験および急速充放電試験の両方において、炭酸エチレンを用いた実施例 2 3 の方が、炭酸プロピレンを用いた実施例 1 よりも高い容量維持率を得られた。また、炭酸プロピレンおよび炭酸エチレンの両方を用いた実施例 2 4 および実施例 1 6 の方が、そのいずれか一方のみを用いた実施例 1、実施例 2 3 または実施例 2 5 よりも高い容量維持率を得られた。更に、炭酸ジメチルを用いた実施例 1 の方が、炭酸ジメチルを含まない実施例 2 5 よりも高い容量維持率を得られた。加えて、LiPF<sub>6</sub> を用いた実施例 1 の方が、LiBF<sub>4</sub> を用いた実施例 2 7 よりも高い容量維持率を得られた。

【 0 0 7 6 】

すなわち、電解液 1 7 に炭酸エチレンまたは炭酸ジメチルを含むようにすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善でき、炭酸エチレンに加えて炭酸プロピレンを含むようにすれば、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性を更に改善できることが分かった。また、電解液 1 7 に LiPF<sub>6</sub> を含むようにすれば、同様に充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、炭酸ジメチル以外の鎖状炭酸エステルを用いるようにしても、同様の結果を得

ることができる。

【0077】

(実施例 28)

実施例 28 として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として、難黒鉛化炭素材料に代えて黒鉛を用いると共に、電解液 17 として、炭酸エチレン 50 容量%と炭酸ジメチル 50 容量%とを混合した非水溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/dm}^3$  溶解させたものを用いたことを除き、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、黒鉛には、ロンザ社製の KS-75 ((002) 面の格子面間隔が  $0.3358\text{nm}$ ) を用いた。この二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 7 にそれらの結果を実施例 1 および比較例 1 の結果と共にそれぞれ示す。

【0078】

【表 7】

	一般充放電試験	急速充放電試験
	容量維持率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	88	77
実施例 28	85	75
比較例 1	60	12

【0079】

表 7 から分かるように、実施例 28 についても実施例 1 と同等の結果が得られた。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として黒鉛を用いても同様の効果を得られることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として、実施例 1 および実施例 28 以外のものを用いても、同様の結果を得ることができる。

【0080】

(実施例 29)

実施例 29 として、電解液 17 に代えて、ゲル状の電解質を用いた二次電池を

作製した。まず、負極 13 および正極 15 を実施例 1 と同様にしてそれぞれ形成したのち、負極合剤層 13a および正極合剤層 15a の表面にゲル状の電解質をそれぞれ形成した。その際、ゲル状の電解質は、炭酸エチレン 50 容量%と炭酸プロピレン 50 容量%とを混合した非水溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/dm}^3$  溶解した電解液を調整したのち、この電解液 30 重量部と、マトリクス高分子化合物であるポリ（ビニリデンフルオライド）10 重量部と、炭酸ジメチル 60 重量部とを混合した混合溶液を負極合剤層 13a および正極合剤層 15a の表面に均一に塗布し、常温で 8 時間放置して炭酸ジメチルを気化し除去することにより形成した。次いで、ゲル状の電解質が形成された側を向き合わせて負極 13 と正極 15 とを圧着し、電池缶 11 の内部に収納して実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。

## 【0081】

この二次電池についても、実施例 1 と同様にして一般充放電試験および急速充放電試験をそれぞれ行った。表 8 にそれらの結果をそれぞれ示す。なお、表 8 に、実施例 1、実施例 26 および比較例の結果も合わせてそれぞれ示す。ちなみに、実施例 26 は、電解液 17 にエチレン 50 容量%と炭酸プロピレン 50 容量%とを混合した非水溶媒を用いたものである。

## 【0082】

【表 8】

	一般充放電試験	急速充放電試験
	容量維持率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	88	77
実施例 26	87	73
実施例 29	88	76
比較例 1	60	12

## 【0083】

表 8 から分かるように、実施例 29 についても実施例 1 と同等の結果が得られ

た。また、電解液の非水溶媒が同一の実施例 26 と実施例 29 とでは、電解液をマトリクス高分子により保持させた実施例 29 の方が、より高い容量維持率が得られた。すなわち、ゲル状の電解質を用いても同様の効果が得られ、充放電サイクル特性および急速充放電サイクル特性をより改善できることが分かった。なお、ここでは詳細に説明しないが、電解液をマトリクス高分子化合物に分散あるいは保持させたゲル状の電解質に限らず、マトリクス高分子化合物に電解質塩が溶解された固体状の電解質を用いるようにしても、同様の結果を得ることができる。

#### 【0084】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および各実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウム (Mg) あるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウム (Al) などの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。

#### 【0085】

また、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池について適用する場合について説明したが、本発明は、ボタン型、ペーパー型、またはスパイラル構造を内部に有する円筒型あるいは角型などの他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

#### 【0086】

##### 【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 17 のいずれか 1 項に記載の二次電池によれば、負極に軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料を含むと共に、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極に軽金属が析出しているように構成したので、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および

急速充電特性を向上させることができるという効果を奏する。

## 【0087】

特に、請求項4記載の二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料に軽金属が析出するようにしたので、サイクル特性および急速充電特性をより向上させることができるという効果を奏する。

## 【0088】

また、請求項5記載の二次電池によれば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極に析出する軽金属の最大析出容量を、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下とするようにしたので、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができるという効果を奏する。

## 【0089】

更に、請求項6記載の二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力を150mAh/g以上とするようにしたので、また請求項7記載の二次電池によれば、負極合剤層の厚さを10μm以上300μm以下とするようにしたので、また請求項8記載の二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料を負極活物質において50重量%以上含むようにしたので、サイクル特性および急速充電特性をより改善することができるという効果を奏する。

## 【0090】

加えて、請求項9記載の二次電池によれば、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を含むようにしたので、充放電時に生じる結晶構造の変化を小さくすることができ、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、安定したサイクル特性を得ることができるという効果を奏する。

## 【0091】

更にまた、請求項10記載の二次電池によれば、正極に軽金属を含有する酸化物を含むようにしたので、より高いエネルギー密度を得ることができるという効果を奏する。

## 【0092】

加えてまた、請求項11または請求項12記載の二次電池によれば、正極に炭

酸金属塩を含むようにしたので、また請求項 1 3 または請求項 1 4 記載の二次電池によれば、電解質に炭酸エチレンを含むようにしたので、また請求項 1 5 記載の二次電池によれば、電解質に鎖状炭酸エステルを含むようにしたので、また請求項 1 6 記載の二次電池によれば、電解質に  $\text{LiPF}_6$  を含むようにしたので、また請求項 1 7 記載の二次電池によれば、電解質にマトリクス高分子化合物を含むようにしたので、サイクル特性および急速充電特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

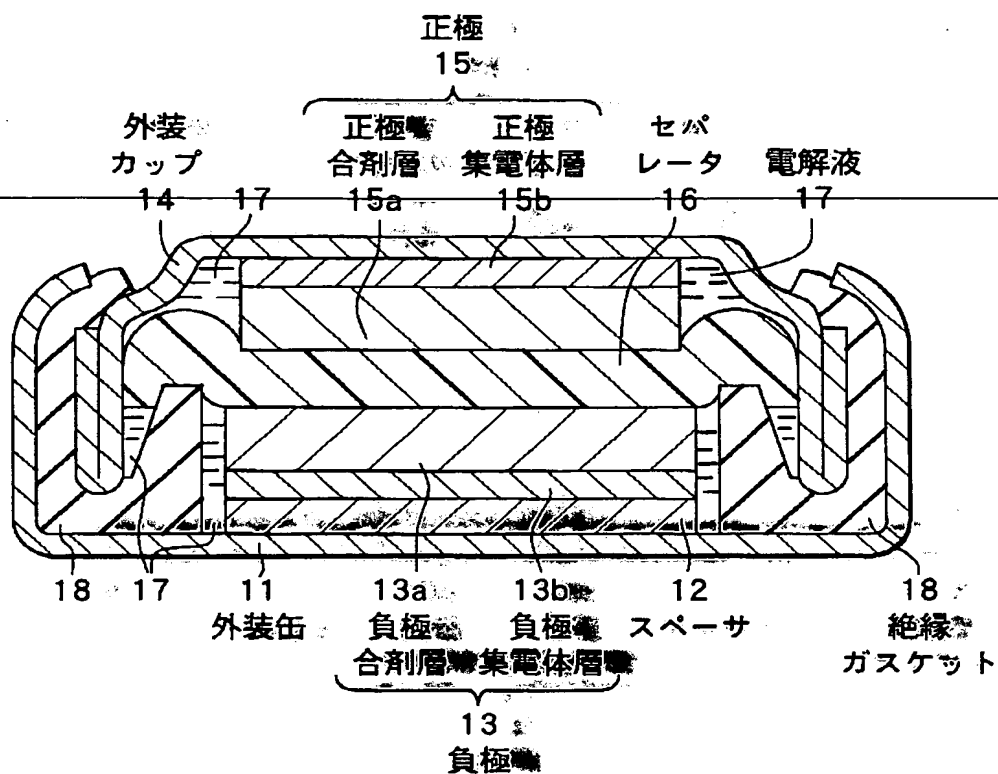
本発明の一実施の形態に係る負極材料を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

1 1 …外装缶、1 2 …スペーサ、1 3 …負極、1 3 a …負極合剤層、1 3 b …負極集電体層、1 4 …外装カップ、1 5 …正極、1 5 a …正極合剤層、1 5 b …正極集電体層、1 6 …セパレータ、1 7 …電解液、1 8 …絶縁ガスケット

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いエネルギー密度を得ることができると共に、充放電サイクル特性を向上させることができる二次電池を提供する。

【解決手段】 負極 13 と正極 15 とをセパレータ 16 を介して積層し外装缶 11 の内部に収納し、電解液 17 を注入する。負極 13 はリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含む負極合剤層 13a を有しており、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極 13 にリチウムが析出している。すなわち、充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵され、充電途中からこの負極材料の表面にリチウムが析出する。リチウムの析出容量はリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の 0.05 倍以上 3.0 倍以下であることが好ましい。これにより、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性が得られる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002185]

---

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社